

M/40 009-US

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

9

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> :</b> <b>C08G 73/02, D21H 17/56</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:</b> WO 94/12560  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 9. Juni 1994 (09.06.94)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP93/03205 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 16. November 1993 (16.11.93)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> P 42 40 110.0      28. November 1992 (28.11.92)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> SCHERR, Guenter [DE/DE]; An der Mittagsweide 17, D-67065 Ludwigshafen (DE). REUTHER, Wolfgang [DE/DE]; Am Pferchelhang 16, D-69118 Heidelberg (DE). LORENCAK, Primoz [SI/DE]; Berner Weg 32, D-96118 Heidelberg (DE). MOENCH, Dietmar [DE/DE]; Haselnussweg 9, D-69469 Weinheim (DE). LINHART, Friedrich [DE/DE]; Richard-Kuhn-Strasse 37, D-69123 Weinheim (DE). WEISER, Juergen [DE/DE]; Panoramastrasse 39, D-69198 Schriesheim (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, FI, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title:</b> CONDENSATION PRODUCTS OF POLYALKYLENE POLYAMINES, AND THEIR USE IN PAPERMAKING  <b>(54) Bezeichnung:</b> KONDENSATIONSPRODUKTE VON POLYALKYLENPOLYAMINEN, UND IHRE VERWENDUNG BEI DER HERSTELLUNG VON PAPIER  <b>(57) Abstract</b> <p>Condensation products of polyalkylene polyamines produced by a) the partial amidation of polyalkylene polyamines and b) the condensation of the partially amidated polyalkylene polyamine with at least difunctional cross-linking agents to form cross-linked polyalkylene polyamines having a viscosity of at least 100 mPas in 20% aqueous solution at 20 °C, process for producing the condensation products of polyalkylene polyamines by partial amidation of polyalkylene amines with carboxylic acids, carboxylic acid esters, carboxylic acid anhydrides or carboxylic acid halogenides and cross-linking the partially amidated polyalkylene polyamines with at least difunctional cross-linking agents, wherein to one part by weight of the partially amidated polyalkylene polyamines are added 0.001 to 10 parts by weight of a cross-linking agent, and the use of the condensation products thus obtained as dehydrating, flocculating and retention agents and as fixing agents in papermaking.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Kondensationsprodukte von Polyalkylenpolyaminen, die durch a) teilweise Amidierung von Polyalkylenpolyaminen und b) Kondensation der teilweise amidierten Polyalkylenpolyamine mit mindestens bifunktionellen Vernetzern zu vernetzten Polyalkylenpolyaminen, die in 20 %iger wässriger Lösung bei 20 °C eine Viskosität von mindestens 100 mPas aufweisen, Verfahren zur Herstellung der Kondensationsprodukte von Polyalkylenpolyaminen, durch partielle Amidierung von Polyalkylenaminen mit Carbonsäuren, Carbonsäureestern, Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäurehalogeniden und Vernetzung der teilweise amidierten Polyalkylenpolyamine mit mindestens bifunktionellen Vernetzern, wobei man auf ein Gew.-Teil der partiell amidierten Polyalkylenpolyamine 0,001 bis 10 Gew.-Teile eines Vernetzers einsetzt und Verwendung der so erhältlichen Kondensationsprodukte als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel sowie als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier.</p>		

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Kondensationsprodukte von Polyalkylenpolyaminen, und ihre Verwendung bei der Herstellung von Papier.

5

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Kondensationsprodukte von Polyalkylenpolyaminen, die durch teilweise Amidierung von Polyalkylenpolyaminen und anschließende Kondensation der teilweise amidierten Polyalkylenpolyamine mit mindestens bifunktionellen Vernetzern erhältlich sind, Verfahren zur Herstellung der Kondensationsprodukte durch teilweise Amidierung von Polyalkylenpolyaminen und Kondensation der teilweise amidierten Polyalkylenpolyamide mit mindestens bifunktionellen Vernetzern und die Verwendung der Kondensationsprodukte als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier.

Aus der DE-A-2 046 304 sind Waschmittel bekannt, die als Weichmacher teilweise amidierte Polyethylenimine enthalten. Diese Produkte werden durch Umsetzung eines Polyethylenimins mit einer Fettsäure oder einem Fettsäureester bei höheren Temperaturen, z.B. bei 150°C, hergestellt.

Aus der DE-C-2 434 816 ist ein Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten bekannt, bei dem man Polyamidoamine mit Ethylenimin pfropft und die so erhältlichen Umsetzungsprodukte mit  $\alpha,\omega$ -Bis(chlorhydrin)ethern von Polyalkylenoxyden bei Temperaturen von 20 bis 100°C reagieren läßt und die Reaktion bis zur Bildung hochmolekularer, gerade noch wasserlöslicher Harze führt, die - gemessen bei 20°C in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung - eine Viskosität von mehr als 300 mPas aufweisen. Die so erhältlichen Kondensationsprodukte werden als Retentions-, Flockungs- und Entwässerungsmittel bei der Papierherstellung verwendet.

Aus der DE-C-2 436 386 ist die Verwendung von stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten auf Basis von Polyalkylenpolyaminen als Entwässerungsbeschleuniger und Retentionsmittel in der Papierindustrie bekannt. Die stickstoffhaltigen Kondensationsprodukte werden durch Umsetzung von Polyalkylenpolyaminen, die 15 bis 500 Alkylenimin-Einheiten enthalten, mit  $\alpha,\omega$ -Chlorhydrinethern von Polyethylenoxyden, die 18 bis 90 Ethylenoxyd-Einheiten enthalten, bei 20 bis 100°C unter Bildung hochmolekularer, noch wasserlöslicher Harze hergestellt.

## 2

Aus der DE-C-2 916 356 ist ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Polyetheraminen bekannt, bei dem man Di- oder Polyamine mit 2 bis 10 Stickstoffatomen mit Chlorhydrinethern aus 1 Mol eines zweiwertigen Alkohols mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen, deren Ethoxylierungsprodukten, die bis zu 18 Ethylenoxyd-Einheiten enthalten, Glycerin oder Polyglycerin, das bis zu 15 Glycerineinheiten enthält, und mindestens 2 bis 8 Mol Epichlorhydrin zunächst in polaren, mit Wasser mischbaren Lösemitteln in Abwesenheit von Wasser oder unter weitgehendem Ausschluß von Wasser bei Temperaturen von 110 bis 200°C kondensiert und dann eine Alkalimetall- oder Erdalkalimetallbase in einer solchen Menge zugibt, um mindestens 20 % des bei der Kondensation entstehenden Chlorwasserstoffs zu neutralisieren. Im Anschluß daran erfolgt noch eine Nachkondensation. Die Kondensationsprodukte werden als Flockungs-, Retentions- und Entwässerungsmittel bei der Herstellung von Papier verwendet.

Von den oben beschriebenen Kondensationsprodukten haben sich insbesondere die aus der DE-C-2 434 816 bekannten Stoffe in der Praxis als Retentions- und Entwässerungsmittel bei der Papierherstellung bewährt. Alle oben genannten Kondensationsprodukte haben jedoch praktisch keine fixierende Wirkung für Leimungsmittel oder Störstoffe bei der Herstellung von Papier. Sie sind zudem mehr oder weniger anfällig gegenüber Störstoffen, die sich aufgrund der zunehmenden Schließung der Wasserkreisläufe in Papiermaschinen im Papierstoff anreichern.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Stoffe zur Verfügung zu stellen. Eine weitere Aufgabe besteht darin, für die Papierherstellung ein Hilfsmittel zur Verfügung zu stellen, das gleichzeitig als Fixiermittel und als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel wirkt.

Die Aufgaben werden erfindungsgemäß gelöst mit Kondensationsprodukten von Polyalkylenpolyaminen, die erhältlich sind durch

- (a) teilweise Amidierung von Polyalkylenpolyaminen und
- (b) Kondensation der teilweise amidierten Polyalkylenpolyamine mit mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Ethoxi-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen,

zu vernetzten Polyalkylenpolyaminen, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPas haben.

## 3

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstellung der genannten Kondensationsprodukte, bei dem man

- 5 (a) Polyalkylenpolyamine durch Reaktion mit Carbonsäuren, Carbonsäureestern, Carbonsäureanhydriden oder Carbonsäurehalogeniden teilweise amidiert und
- 10 (b) die teilweise amidierten Polyalkylenpolyamine mit mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen,

im Gewichtsverhältnis (a) zu (b) von 1 zu 0,001 bis 1 zu 10 zu vernetzten Polyalkylenpolyaminen umgesetzt, die in 20 gew.-%iger  
15 wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPas haben.

Die zuletzt beschriebene Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung der Kondensationsprodukte als Entwässerungs-, Flockungs- und  
20 Retentionsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier.

Die erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte werden durch Vernetzung teilweise amidierter Polyalkylenpolyamine hergestellt.  
25 Hierfür können sämtliche Polyalkylenpolyamine eingesetzt werden, z.B. Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Diaminopropylethyldiamin, Trisaminopropylamin und Polyethylenimine. Die Polyethylenimine haben vorzugsweise eine mittlere Molmasse ( $M_w$ ) von mindestens 300. Die mittlere  
30 Molmasse der Polyethylenimine kann bis zu 1000000 betragen. Vorzugsweise kommen Polyethylenimine in Betracht, die Molmassen von 1200 bis 25000 haben.

Im ersten Verfahrensschritt (a) zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte werden die Polyalkylenpolyamine  
35 teilweise amidiert, so daß beispielsweise 0,1 bis 90 % der amidierbaren Stickstoffatome in den Polyalkylenpolyaminen als Amidgruppe vorliegen. Die primären und sekundären Stickstoffatome in den Polyalkylenpolyaminen sind amidierbar, wobei primäre und  
40 sekundäre Aminogruppen jeweils nur mit einer Carbonsäure reagieren. Die Polyalkylenpolyamine werden vorzugsweise zu 1 bis 30, meistens nur bis 20 % amidiert. Die amidierten Polyalkylenpolyamine müssen nämlich noch NH-Gruppen aufweisen, damit sie mit einem Vernetzer zur Reaktion gebracht werden können.

45

Die Amidierung der Polyalkylenpolyamine erfolgt in bekannter Weise z.B. durch Umsetzung mit Carbonsäuren. Die Carbonsäuren können beispielsweise 1 bis 28, vorzugsweise 1 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten. Sie können gesättigt sein oder auch eine oder gegebenenfalls mehrere ethylenisch ungesättigte nichtkonjugierte Doppelbindungen enthalten. Geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Caprinsäure, 2-Ethylhexansäure, Benzoesäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Linolsäure, Arachidinsäure, Erucasäure, Behensäure, sowie Fettsäuregemische, die beispielsweise aus in der Natur vorkommenden Fettsäureestern gewonnen werden, z.B. aus Kokosfett, Talg, Sojaöl, Leinöl, Rapsöl und Fischöl. Ebenso sind Halbester von Dicarbonsäuren, wie Monomethylbernsteinsäureester, Monoethylbernsteinsäureester, Monomethylmaleinsäureester, Monomethylfumarsäureester und Monotertiär-butylmaleinsäureester sowie monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure und Itaconsäure geeignet. Vorzugsweise verwendet man C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren oder deren Ester mit einwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoholen. Von den Carbonsäuren mit einer niedrigen Kohlenstoffzahl, z.B. bis zu C<sub>8</sub>-Carbonsäuren verwendet man vorzugsweise gesättigte Carbonsäuren, während man von den Carbonsäuren einer höheren Kohlenstoffzahl im Molekül auch ungesättigte Carbonsäuren mit Vorteil einsetzen kann, z.B. Ölsäure oder Linolensäure.

Außer den genannten Carbonsäuren und Carbonsäureestern einer Kohlenstoffzahl von 1 bis 4 im Alkoholrest können Carbonsäureanhydride, Carbonsäurehalogenide oder Alkyldiketen zur Herstellung der teilweise amidierten Polyalkylenpolyamine verwendet werden. Von besonderem Interesse sind hierbei die Umsetzungsprodukte von Stearyl-, Palmityl-, Lauryl-, Oleyl-, Behenyldiketen oder von Gemischen der genannten Diketen mit Polyalkylenpolyaminen und insbesondere Polyethylenimin. Selbstverständlich sind auch die Umsetzungsprodukte von Polyalkylenpolyaminen mit kurzkettigen Alkyldiketen, wie Diketen, von praktischem Interesse. Die Reaktionstemperaturen bei der Amidierung liegen in der Regel bei 20°C bis 250°C, vorzugsweise bei 130°C bis 180°C.

Im Verfahrensschritt (b) werden die teilweise amidierten Polyalkylenpolyamine mit mindestens bifunktionellen Vernetzern zur Reaktion gebracht, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen. Vernetzer dieser Art sind zum Teil in den zum Stand der Technik angegebenen Literaturstellen genannt. Durch die Umsetzung der teilweise amidierten Polyalkylenpolyamine mit den Vernetzern wird das Molekulargewicht der amidierten Polyamidoamine erhöht. Geeignete Vernetzer sind beispielsweise

## 5

Epihalogenhydrine, insbesondere Epichlorhydrin, sowie  $\alpha,\omega$ -Bis-(chlorhydrin)polyalkylenglykolether und die daraus durch Behandlung mit Basen erhältlichen  $\alpha,\omega$ -Bis(epoxyde) von Polyalkylenglykolethern. Die Chlorhydrinether werden beispielsweise dadurch  
5 hergestellt, daß man Polyalkylenglykole im Molverhältnis 1 zu mindestens 2 bis 5 mit Epichlorhydrin umsetzt. Geeignete Polyalkylenglykole sind beispielsweise Polyethylenglykol, Polypropylen-  
glykol und Polybutylenglykole sowie Blockcopolymerisate von C2-  
bis C4-Alkylenoxyden. Die mittleren Molmassen ( $M_w$ ) der Polyalkyl-  
10 lenglykole betragen z.B. 200 bis 6000 und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 300 bis 2000 g/mol.  $\alpha,\omega$ -Bis(chlorhydrin)polyalkylenglykolether dieser Art werden beispielsweise in der zum Stand der Technik angegebenen DE-C-2 434 816 beschrieben. Wie darin  
ebenfalls angegeben ist, entstehen aus den Dichlorhydrinethern  
15 durch Behandlung mit Basen die entsprechenden Bisglycidylether. Außerdem eignen sich als Vernetzer  $\alpha,\omega$ -Dichlorpolyalkylenglykole, die beispielsweise als Vernetzer aus der EP-B-0 025 515 bekannt sind. Andere geeignete Vernetzer sind  $\alpha,\omega$ - oder vicinale Dichloralkane, beispielsweise 1,2-Dichlorethan, 1,2-Dichlorpropan,  
20 1,3-Dichlorpropan, 1,4-Dichlorbutan und 1,6-Dichlorhexan. Beispiele für weitere Vernetzer sind die Umsetzungsprodukte von mindestens dreiwertigen Alkoholen mit Epichlorhydrin zu Reaktionsprodukten, die mindestens zwei Chlorhydrin-Einheiten aufweisen, z.B. verwendet man als mehrwertige Alkohole Glycerin, ethoxi-  
25 lierte oder propoxilierte Glycerine, Polyglycerine mit 2 bis 15 Glycerin-Einheiten im Molekül sowie gegebenenfalls ethoxilierte und/oder propoxilierte Polyglycerine. Vernetzer dieser Art sind beispielsweise aus der oben angegebenen DE-C-2 916 356 bekannt. Außerdem eignen sich Vernetzer, die blockierte Iso-  
30 cyanat-Gruppen enthalten, z.B. Trimethylhexamethylen-diisocyanat blockiert mit 2,2,3,6-Tetramethylpiperidinon-4. Solche Vernetzer sind z.B. bekannt aus DE-A-4 028 285 sowie Aziridin-Einheiten enthaltende Vernetzer auf Basis von Polyethern oder substituierten Kohlenwasserstoffen, z.B. 1,6-Bis-N-aziridinohexan, vgl.  
35 US-A-3 977 923. Es ist selbstverständlich auch möglich, Mischungen aus zwei oder mehreren Vernetzern zur Molekulargewichtserhöhung der amidierten Polyalkylenpolyamine zu verwenden.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kondensate setzt man

40

(a) die amidierten Polyalkylenpolyamine mit den

(b) mindestens bifunktionellen Vernetzer im Gewichtsverhältnis

(a):(b) von 1:0,001 bis 1:10, vorzugsweise 1:0,01 bis 1:3 um.

45

## 6

- Die Vernetzung der unter (a) beschriebenen amidierten Polyalkylenpolyamine mit den unter (b) angegebenen Vernetzern erfolgt bei Temperaturen von 0 bis 200, vorzugsweise 50 bis 80°C. Die Reaktion kann in Substanz oder bevorzugt in einem Lösemittel vorgenommen werden. Bevorzugtes Lösemittel ist Wasser. Daneben eignen sich auch Alkohole, z.B. C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol und Butanole sowie Ether, z.B. Polyethylenglykoldimethylether, Tetrahydrofuran und Mischungen dieser Lösemittel mit sich selbst oder (und) Wasser. Die Umsetzung der Komponenten (a) und (b) erfolgt vorzugsweise in wäßrigem Medium. Der pH-Wert bei der Umsetzung liegt üblicherweise in dem Bereich von 10 bis 14, vorzugsweise 10 bis 12. Hierzu kann es erforderlich werden, während der Kondensationsreaktion eine Base oder ein Gemisch von Basen zuzusetzen. Geeignete Basen sind beispielsweise Natronlauge, Kalilauge, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, tertiäre Amine, z.B. Triethylamin, Triethanolamin oder Tri-n-propylamin. Vorzugsweise verwendet man als Base Natriumhydroxid. Die Kondensation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Um besonders hochmolekulare Kondensationsprodukte herzustellen, setzt man beispielsweise relativ hochmolekulare Polyethylenimine, z.B. solche mit mittleren Molmassen ( $M_w$ ) von 1000 bis 10000 mit Bis-Chlorhydrinethern von Polyalkylenglykolen eines Molekulargewichts von 300 bis 6000, vorzugsweise 800 bis 1500, um. Sehr hochmolekulare Kondensationsprodukte entstehen beispielsweise auch bei der Kondensation von partiell amidierten Polyethylenimininen eines Molekulargewichts von mindestens 500000 mit Epichlorhydrin.

- Die oben beschriebenen Kondensationsprodukte werden als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier eingesetzt. Sie werden zu diesem Zweck dem Papierstoff in einer Menge von 0,01 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 1 Gew.-% zugesetzt, jeweils bezogen auf die Feststoffe. Die erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte besitzen somit die Eigenschaften von typischen Fixiermitteln, z.B. Polyethylenimininen, Polydimethyldiallylammoniumchloriden oder Kondensationsprodukten aus Harnstoff/Formaldehyd/Dicyandiamid/Ammonchlorid und sind gleichzeitig Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel. Bisher benötigte man zum Fixieren von Zusatz- und Störstoffen bei der Papierherstellung die obengenannten typischen Fixiermittel und mußte außerdem ein Entwässerungs- und Retentionsmittel bei der Papierherstellung einsetzen. Die erfindungsgemäßen Produkte haben gegenüber den bekannten ähnlich aufgebauten stickstoffhaltigen Kondensationsprodukten den Vorteil, daß sie bei der Herstellung von Papier den CSB-Wert und den kationischen Bedarf wesentlich besser reduzieren.



- Die erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte können zur Herstellung sämtlicher Papier-, Pappe- und Kartonqualitäten eingesetzt werden, z.B. Papiere für den Zeitungsdruck (Hochdruck/Offset-Druck), sogenannte mittelfeine Schreib- und Druckpapiere, Natur-  
5 tiefdruckpapiere und auch leichtgewichtige Streichrohpapiere. Zur Herstellung solcher Papiere verwendet man als Hauptrohstoffkomponente Holzschliff, thermomechanischen Stoff (TMP), chemo-thermomechanischen Stoff (CTMP), Druckschliff (PGW), sowie Sulfit- und Sulfatzellstoff, die jeweils kurz- bzw. langfaserig sein können.
- 10 Als Rohstoffe für die Herstellung der Pulpe kommt auch Zellstoff und Holzstoff in Betracht, der in den sogenannten integrierten Fabriken in mehr oder weniger feuchter Form direkt ohne vorherige Eindickung bzw. Trocknung weiter zu Papier verarbeitet wird und aufgrund der nicht vollständig entfernten Verunreinigungen vom  
15 Aufschluß her noch Stoffe enthält, die den üblichen Papierherstellprozeß stark stören. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können sowohl füllstoff-freie als auch füllstoff-haltige Papiere hergestellt werden. Der Füllstoffgehalt im Papier kann bis maximal 30 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise in dem Bereich von  
20 5 bis 25 Gew.-% Füllstoff. Geeignete Füllstoffe sind beispielsweise Clay, Kaolin, Kreide, Talkum, Titandioxid, Calciumsulfat, Bariumsulfat, Aluminiumoxid, Satinweiß oder Mischungen der genannten Füllstoffe. Sofern füllstoff-enthaltende Papiere hergestellt werden, stellt man zunächst eine wäßrige Anschlammung  
25 von Faserstoff und Füllstoff her.

Mit besonderem Vorteil werden die erfindungsgemäßen Kondensationsprodukte bei der Papierherstellung aus Altpapier und solchen Stoffsystemen eingesetzt, die Störstoffe enthalten, die sich in  
30 zumindest teilweise geschlossenen Wasserkreisläufen von Papiermaschinen anreichern.

Die Prozentangaben in den Beispielen sind Gew.-%. Die Viskositäten wurden in einem Brookfield-Viskosimeter bei einer Konzentration von 20 Gew.-% und einer Temperatur von 20°C gemessen,  
35 sofern nichts anderes angegeben ist.

#### Beispiel 1

- 40 In einem 2 Liter fassenden Kolben, der mit einem Rührer, Thermometer und einer Einrichtung zum Arbeiten unter Stickstoff ausgestattet ist, werden 799 g Polyethylenimin eines mittleren Molekulargewichts ( $M_w$ ) von ca. 25000 vorgelegt und unter einem Stickstoffstrom auf eine Temperatur von 140°C erhitzt und innerhalb von  
45 30 min mit 69 g Propionsäure versetzt. Die Reaktionstemperatur wird auf 180°C erhöht. Das bei der Reaktion entstehende Wasser

wird kontinuierlich abgetrennt. Nach 5 h ist die Reaktion beendet. Das Polyethylenimin ist zu 5 % amidiert.

200 g des oben beschriebenen amidierten Polyethylenimins werden  
5 in 700 ml Wasser gelöst, auf 70°C erhitzt und bei dieser Temperatur portionsweise in ca. 3 h mit 36,5 ml einer 21 %igen wäßrigen Lösung eines Bis-(Chlorhydrin)polyethylenglykols vom Molekulargewicht 400 versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 1 h auf 70°C gehalten. Nach Abschluß der Kondensationsreaktion gibt man 85 g einer  
10 85 %igen Ameisensäure zum Reaktionsgemisch, das danach einen pH-Wert von 8 hat. Man erhält 1018 g einer 20,7 %igen wäßrigen Lösung eines vernetzten teilweise amidierten Polyethylenimins (Kondensat 1), das eine Viskosität von 884 mPas hat.

#### 15 Beispiel 2

In der in Beispiel 1 beschriebenen Apparatur werden 732 g Polyethylenimin eines mittleren Molekulargewichts ( $M_w$ ) von ca. 25000 (Zahlenmittel) vorgelegt und unter einem Stickstoffstrom auf eine  
20 Temperatur von 140°C erhitzt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, fügt man innerhalb von 30 min 106,7 g Benzoesäure zu und erhitzt das Reaktionsgemisch auf 180°C. Das bei der partiellen Amidierung entstehende Wasser wird kontinuierlich abdestilliert. Man erhält ein zu 5 % mit Benzoesäure amidiertes Polyethylenimin.

25

200 g des oben beschriebenen teilweise amidierten Polyethylenimins werden in 650 ml Wasser gelöst. Die wäßrige Lösung wird auf eine Temperatur von 70°C erwärmt und innerhalb von 240 min mit 36,3 ml einer 21 %igen wäßrigen Lösung von  $\alpha,\omega$ -Bis(chlorhydrin)-  
30 ether eines Polyethylenglykols von Molekulargewicht 400 vernetzt. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches liegt bei 11. Die Kondensationsreaktion ist nach einer weiteren Stunden beendet. Danach fügt man 90 ml Ameisensäure zu. Der pH-Wert der Reaktionsmischung beträgt dann ca. 8. Man erhält 976 g einer 22,7 %igen wäßrigen  
35 Lösung eines vernetzten, mit Benzoesäure teilweise aminierten Polyethylenimins (Kondensat 2). Eine 20 %ige wäßrige Lösung dieses Produkts hat eine Viskosität von 1012 mPas.

#### Beispiel 3

40

In der in Beispiel 1 angegebenen Apparatur werden 430 g eines wasserfreien Polyethylenimins mit einem mittleren Molekulargewicht ( $M_w$ ) von 25000 vorgelegt. Unter einer Stickstoffatmosphäre fügt man allmählich 90 g Essigsäure zu. Die Temperatur steigt  
45 aufgrund der exothermen Reaktion soweit an, daß das bei der Umsetzung gebildete Wasser abdestilliert. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Temperatur von 180°C erhitzt und 4 h bei dieser Tem-

peratur gehalten. Nachdem das bei der Reaktion entstehende Wasser abdestilliert ist, wird das Reaktionsgemisch noch etwa 30 min bei einer Temperatur von 180°C gerührt und anschließend abgekühlt. Man erhält 511 g eines mit Essigsäure zu 15 % amidierten Polyethylenimins.

137,5 g des oben beschriebenen amidierten Polyethylenimins werden in 412,5 g Wasser gelöst. Man erhitzt die Lösung auf eine Temperatur von 70°C und fügt innerhalb von 180 min 67 ml einer 21 %igen wäßrigen Lösung des Bis-Chlorhydrinethers eines Polyalkylenglykols vom Molekulargewicht 1500 hinzu. Die Kondensation wird in Gegenwart von 5 g Natriumhydroxid innerhalb von 4 h durchgeführt. Nach Beendigung der Kondensationsreaktion fügt man 48,4 g 85 %ige Ameisensäure zu, so daß man 664 g einer 23 %igen wäßrigen Lösung eines vernetzten, amidierten Polyethylenimins (Kondensat 3) erhält. Eine 20 %ige wäßrige Lösung hat eine Viskosität von 1000 mPas.

#### Anwendungstechnische Beispiele

20 Der chemische Sauerstoffbedarf, CSB-Wert, wurde nach DIN 38 409 bestimmt.

25 Der kationische Bedarf ist die Menge an Kondensat 4 (vgl. unten), die notwendig ist, um einen Liter Siebwasser zum isoelektrischen Punkt zu bringen. Die Endpunktbestimmung erfolgte potentiometrisch mittels Partikelladungsdetektor PCD 02 der Fa. Mutek GmbH, D-8036 Herrsching.

30 Als Vergleichsprodukte wurden folgende Polymere verwendet:

Kondensat 4: Polyamidoamin aus Adipinsäure und Diethylentriamin, das mit Ethylenimin gepfropft und mit Polyethylenglykoldichlorhydrinether vernetzt wurde, vgl. Beispiel 3 der DE-C-2 434 816.

35 Polymer 1: handelsübliche wäßrige Lösung von Polydiallyldimethylammoniumchlorid einer Molmasse von 100000 g/Mol als Fixiermittel.

#### Beispiele 4 und 5

40 Man stellte mehrere Proben von Störstoffen enthaltenden Papierstoffen her, indem man jeweils zu einem Liter eines aus TMP und halbgebleichten Sulfatzellstoff bestehenden Papierstoffs der Stoffdichte 40 g/l mit einem pH-Wert von 7 und einem Mahlgrad von 68° SR (Schopper-Riegler) 3 % (bezogen auf trockenen Papierstoff) eines handelsüblichen Natrium-Ligninsulfonats hinzugab. Dann dosierte man jeweils die in Tabelle 1 angegebenen Mengen an Kon-

## 10

densaten bzw. Polymer. Nach 5 min wurden die Fasern abfiltriert und im Filtrat CSB-Wert und kationischer Bedarf bestimmt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

5 Tabelle 1

Bsp.	Vergl.Bsp.	Polymerzugabe [%]	CSB (mg O <sub>2</sub> /l)		Kat. Bedarf (mg/l)		
			0,3	0,6	0,3	0,6	
10	4	-	Kondensat 1	598	256	280	22
	5	-	Kondensat 2	565	259	260	21
	-	1	Kondensat 4	635	547	346	219
	-	2	Polymer 1	610	486	410	110
	-	3	---	644		658	

## Beispiel 6

- 20 Analog den Beispielen 4 und 5 wurden mehrere Proben von Störstoffe enthaltenden Papierstoffen hergestellt, indem man anstatt Na-Ligninsulfonat jeweils zu einem Liter Papierstoff 40 ml eines Holzextrakts dosierte. Der Holzextrakt wurde durch 4stündiges Erhitzen von 250 g Holzhackschnitzel in 2,5 l Wasser bei 120°C
- 25 in einem Autoklaven hergestellt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2

30	Bsp.	Vergl.Bsp.	Polymerzugabe [%]	CSB (mg O <sub>2</sub> /l)		Kat. Bedarf (mg/l)	
				0,3	0,6	0,3	0,6
	6	-	Kondensat 3	1204	1078	330	180
35	-	4	Kondensat 4	1318	1220	540	460
	-	5	Polymer 1	1242	1178	455	230
	-	6	ohne Polymerzugabe	1302		665	

## 40 Beispiele 7 bis 9

- Zu einem Papierstoff aus 100 % unbedrucktem Zeitungspapier und 10 % Clay mit einer Stoffdichte von 2 g/l und einem pH-Wert von 7,0 wurden die in Tabelle 3 jeweils angegebenen Kondensate in
- 45 einer Menge von 0,04 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, gegeben und anschließend, jeweils nach einer Einwirkungszeit von 30 sec, in einem Schopper-Riegler-Gerät entwässert. Die dabei

## 11

ermittelte Entwässerungszeit und die optische Durchlässigkeit des Siebwassers sind für die jeweils eingesetzten Kondensate 1 bis 4 in Tabelle 3 angegeben.

5 Tabelle 3

	Beispiel	Vergleichs- beispiel	0,04 Gew.-% Polymerzusatz	Entwässerungs- zeit [sec/700 ml]	optische Durchlässigkeit [%]
10	7	-	Kondensat 1	41	54
	8	-	Kondensat 2	42	54
	9	-	Kondensat 3	42	53
	-	7	Kondensat 4	42	53
15	-	8	ohne Polymerzusatz	86	17

Beispiele 10 bis 12

- 20 Man stellte zunächst einen Papierstoff aus 100 % Altpapier (1/3 Illustrierte, 1/3 Wellpappe, 1/3 unbedrucktes Zeitungspapier) mit einer Stoffdichte von 2 g/l und einem pH-Wert von 7,0 her. Der Papierstoff wurde in 5 Teile geteilt. Ein Teil des Papierstoffs wurde ohne jeden weiteren Zusatz in einem Schopper-Riegler-Gerät
- 25 entwässert, während die 4 anderen Proben jeweils mit einem der in Tabelle 4 angegebenen Kondensate in einer Menge von 0,08 Gew.-%, bezogen auf trockenen Papierstoff, versetzt und nach einer Einwirkungszeit von 30 sec in einem Schopper-Riegler-Gerät entwässert wurden. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 4
- 30 angegeben.

Tabelle 4

	Beispiel	Vergleichs- beispiel	Polymerzusatz	Entwässerungs- zeit [sec/700 ml]	optische Durchlässigkeit [%]
35	10	-	Kondensat 1	37	62
	11	-	Kondensat 2	41	57
	12	-	Kondensat 3	40	60
40	-	9	Kondensat 4	44	56
	-	10	---	93	12

## 12

Beispiele 13 bis 15

Die Beispiele 10 bis 12 werden mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man zum Papierstoff 1 % Wasserglas, bezogen auf trockenen Faserstoff zufügt. Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5

10

Beispiel	Vergleichs- beispiel	Polymerzusatz	Entwässerungs- zeit [sec/700 ml]	optische Durchlässigkeit [%]
13	-	Kondensat 1	55	43
14	-	Kondensat 2	58	44
15	-	Kondensat 3	59	44
-	11	Kondensat 4	68	33
-	12	---	97	11

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Kondensationsprodukte von Polyalkylenpolyaminen, dadurch  
5 gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch
  - (a) teilweise Amidierung von Polyalkylenpolyaminen und
  - (b) Kondensation der teilweise amidierten Polyalkylenpoly-  
10 amine mit mindestens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle Gruppe eine Halogenhydrin-, Glycidyl-, Aziridin- oder Isocyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen,
- 15 zu vernetzten Polyalkylenpolyaminen, die in 20 gew.-%iger wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens 100 mPas haben.
2. Kondensationsprodukte nach Anspruch 1, dadurch gekennzeich-  
20 net, daß sie erhältlich sind durch
  - (a) 0,1 bis 90 %ige Amidierung von Polyethylenimininen und
  - (b) Kondensation der teilweise amidierten Polyethylenimine  
25 mit Epichlorhydrin,  $\alpha,\omega$ -Bis(chlorhydrin)polyalkylen- glykolethern,  $\alpha,\omega$ -Bis(epoxiden) von Polyalkylenglykol- ethern,  $\alpha,\omega$ -Dichlorpolyalkylenglykolen,  $\alpha,\omega$ - oder vicinalen Dichloralkanen oder deren Mischungen.
- 30 3. Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - (a) Polyalkylenpolyamine durch Reaktion mit Carbonsäuren,  
35 Carbonsäureestern, Carbonsäureanhydriden oder Carbon- säurehalogeniden teilweise amidiert und
  - (b) die teilweise amidierten Polyalkylenpolyamine mit min-  
destens bifunktionellen Vernetzern, die als funktionelle  
40 Gruppe eine Halogenhydrin-, Epoxi-, Aziridin- oder Iso- cyanat-Einheit oder ein Halogenatom aufweisen,
- im Gewichtsverhältnis (a):(b) von 1:0,001 bis 1:10 zu ver-  
netzten Polyalkylenpolyaminen umgesetzt, die in 20 gew.-%iger  
wäßriger Lösung bei 20°C eine Viskosität von mindestens  
45 100 mPas haben.

14

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man

5 (a) Polyethylenimine mit einer Molmasse von mindestens 300 durch Reaktion mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Carbonsäuren oder den Estern dieser Carbonsäuren mit einwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkoholen zu 0,1 bis 90 % amidiert und

10 (b) die teilweise amidierten Polyethylenimine mit Epichlorhydrin, α,ω-Bis(chlorhydrin)polyalkylenglykolethern, α,ω-Bis(glycidyl)ethern von Polyalkylenglykolen, α,ω-Dichlorpolyalkylenglykolen, α,ω- oder vicinalen Dichloralkanen oder deren Mischungen

im Gewichtsverhältnis (a):(b) von 1:0,01 bis 1:3 kondensiert.

15

5. Verwendung der Kondensationsprodukte nach Anspruch 1 oder 2 als Entwässerungs-, Flockungs- und Retentionsmittel und als Fixiermittel bei der Herstellung von Papier.

20 6. Verwendung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kondensationsprodukte in einer Menge von 0,01 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Feststoffe, einem Papierstoff zusetzt.

25

30

35

40

45